

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

51

Int. Cl. 3:

B 01 J 2

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 01 C 1/0



DE 29 29 300 A 1

11

Offenlegungsschrift 29 29 300

21

Aktenzeichen:

P 29 29 300.3-41

22

Anmeldetag:

19. 7. 79

43

Offenlegungstag:

29. 1. 81

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Reaktor zur Durchführung katalytischer endothermer oder exothermer Reaktionen

71

Anmelder:

Linde AG, 6200 Wiesbaden

72

Erfinder:

Baldus, Wolfgang, Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., 8023 Pullach

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

1

5

(H 1142)

H 79/56
Pa/Vo
17.7.1979

10

Patentansprüche

- 15 1. Reaktor zur Durchführung katalytischer endothermer
oder exothermer Reaktionen mit einem von reagieren-
den Fluiden durchströmten und mit Katalysatormaterial
gefüllten Reaktionsraum, der in Wärmekontakt mit einem
Wärme abgebenden oder aufnehmenden Fluid steht, da-
20 durch gekennzeichnet, daß die Querschnittsfläche des
Reaktionsraums sich entlang des Strömungswegs der
reagierenden Fluide in Abhängigkeit von der zur
Reaktion erforderlichen oder bei der Reaktion frei
werdenden Wärmemenge ändert.
- 25 2. Reaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
der Reaktionsraum im wesentlichen aus Rohren (5, 13,
14, 15) besteht und die Rohre in mehrere Abschnitte
mit unterschiedlichen Durchmessern unterteilt sind.
- 30 3. Reaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
der Reaktionsraum im wesentlichen aus Rohren (12) be-
steht und die Rohre (12) entlang des Strömungswegs
sich kontinuierlich ändernde Durchmesser aufweisen.

35

..

- 1 4. Reaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
der Reaktionsraum von in das Katalysatormaterial ein-
gebrachten Hemden (17) mit entlang des Strömungswegs
sich verändernden Durchmessern begrenzt ist und inner-
5 halb der Hemden (17) Rohre (16) für das Wärme abgeben-
de oder aufnehmende Fluid angeordnet sind.
- 10 5. Reaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch ge-
kennzeichnet, daß ein Teil des Reaktionsraums eine vom
restlichen Reaktionsraum abweichende Querschnittsver-
teilung entlang des Strömungswegs aufweist und alter-
nativ oder zusätzlich zum restlichen Reaktionsraum mit
den Zuführungseinrichtungen der reagierenden Fluide
verbindbar ist.
- 15 6. Reaktor nach einem der Ansprüche 2, 3 oder 5, dadurch
gekennzeichnet, daß benachbarte Rohre (5) bezüglich
der Strömungsrichtung antiparallel angeordnet sind.
- 20 7. Reaktor nach einem der Ansprüche 2, 3, 5 oder 6, da-
durch gekennzeichnet, daß mindestens zwei der Rohre
(13, 14) innerhalb des Reaktors zu einem Rohr (15)
vereinigt sind.
- 25 8. Reaktor nach einem der Ansprüche 2, 3, 5, 6 oder 7, da-
durch gekennzeichnet, daß für jeden Durchmesser D_1
(in mm) eines Rohres (5, 12, 13, 14, 15) folgende Be-
ziehung zu der durch den Durchmesser D_1 strömenden Gas-
menge pro Zeiteinheit V (in Nm^3/h) besteht:

30

$$D_1 = p \cdot V^q,$$

wobei p , q Konstante sind.

35

..

1

LINDE AKTIENGESELLSCHAFT

5

(H 1142)

H 79/56
Fa/Vo
17.7.1979

10

Reaktor zur Durchführung katalytischer
endothermer oder exothermer Reaktionen

15

Die Erfindung betrifft einen Reaktor zur Durchführung katalytischer, endothermer oder exothermer Reaktionen mit einem von reagierenden Fluiden durchströmten und mit Katalysatormaterial gefüllten Reaktionsraum, der in Wärmekontakt mit einem Wärme abgebenden oder auf-

20

nehmenden Fluid steht.

Viele reaktionskinetische Vorgänge, wie beispielsweise die Methanolsynthese oder die Ammoniaksynthese, spielen sich in Anwesenheit von Katalysatoren ab. Abhängig von

25

den herrschenden Betriebs- und Reaktionsbedingungen, von den Katalysatoren und den geometrischen Verhältnissen in dem Reaktor, stellen sich bei den Reaktionen Gaszusammensetzungen ein, die dem Gleichgewichtszustand mehr oder weniger nahe kommen. Häufig laufen in den Reaktoren auch

30

mehrere Reaktionen mit unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsenthalpie gleichzeitig ab. Die im Reaktor auftretenden Temperaturbereiche sind vielfach wegen der Mindestanspringtemperatur des Katalysators und/oder wegen der Bildung unerwünschter Zwischenprodukte

35

nach unten, wegen d s jeweils erwünschten Annäherungs-

- 1 grades an das Gleichgewicht und auch aus Gründen der Wirtschaftlichkeit und der Werkstoffe einschließlich des Katalysators, nach oben begrenzt. In jedem Fall ist die Herstellung eines erwünschten Temperaturverlaufs im Reaktor eine wichtige Bedingung für seine Auslegung.

So ist beispielsweise in der Zeitschrift "Chemtech", Juli 1973, Seiten 430 bis 435, ein Methanolreaktor der eingangs genannten Art beschrieben, bei dem der Katalysator im Inneren von Rohren angeordnet ist, die von reagierenden Gasen durchströmt sind. Die bei der Reaktion entstehende Wärme wird von verdampfendem Kühlwasser (Kühlfluid), das im Außenraum um die Rohre strömt, abgeführt. Das in der zitierten Literaturstelle gezeigte Temperaturprofil für einen solchen Reaktor ergibt, ausgehend von einer Gaseinlaßtemperatur, die unterhalb der Temperatur des Kühlfluids liegt, bedingt durch die katalytisch ausgelöste Reaktion, eine Erwärmung bis zu einem Höchstwert, der etwa 11° über der Kühlfluidtemperatur liegt und, bedingt durch die geringer werdende Reaktionswärme und den Wärmeübergang an das Kühlfluid, eine anschließende Abkühlung bis zur Gasaustrittstemperatur, die einige Grad über der Temperatur des Kühlfluids liegt.

- 25 Im beschriebenen Reaktor wird zunächst vom Gas und vom Katalysator noch Wärme aus dem Kühlmittel aufgenommen. Würde die Eingangstemperatur der Gase höher gewählt werden, würde auch die Höchsttemperatur im Reaktor nach oben verschoben werden, was aber wegen einer möglichen Schädigung des Katalysators, wegen der Gleichgewichtsbedingungen und aus wirtschaftlichen Gründen nur begrenzt möglich ist.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen Reaktor der eingangs genannten Art zu entwickeln, der sich durch eine besonders gute Anpassung des tatsächlichen

1 Temperaturverlaufs an den für die Reaktion günstigsten Wert auszeichnet und der mit vertretbarem finanziellen und technischen Aufwand herstellbar ist.

5 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Querschnittsfläche des Reaktionsraums sich entlang des Strömungswegs der reagierenden Fluide in Abhängigkeit von der zur Reaktion erforderlichen oder bei der Reaktion frei werdenden Wärmemenge ändert.

10

Der Querschnitt ist dem Verlauf der theoretisch optimalen Temperatur im Reaktor angepaßt, und zwar ist in Abschnitten, in denen große Wärmemengen freigesetzt (bei exothermen Reaktionen) oder benötigt werden (bei endothermen Reaktionen),
15 der Querschnitt des Reaktionsraums möglichst klein und umgekehrt in Abschnitten, in denen kleine Wärmemengen freigesetzt oder benötigt werden, der Querschnitt möglichst groß gewählt. Dies bedeutet im ersten Fall ein großes Verhältnis von mit dem Wärme zu- oder abführenden Fluid in Berührung stehender Wandfläche zu Katalysatorvolumen und damit
20 ein besonders hohes Maß an Wärmeübertragungsvermögen vom Katalysator oder auf den Katalysator, während das Verhältnis Oberfläche zu Katalysatorvolumen im zweiten Fall klein ist und somit nur ein geringer Wärmeaustausch stattfindet.

25

Durch den Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es auf überraschend einfache Weise gelungen, den Temperaturverlauf in dem Reaktor den jeweiligen Gegebenheiten einer Reaktion möglichst optimal anzupassen. Große Wärmemengen werden an
30 denjenigen Stellen im Reaktor den reagierenden Fluiden zugeführt oder entzogen, an denen diese Wärme tatsächlich benötigt oder erzeugt wird, während an anderen Stellen, an denen wenig Reaktionswärme benötigt oder erzeugt wird, durch die erfindungsgemäße Ausbildung des Reaktors ein
35 wesentlich geringerer Wärmetausch stattfindet.

1 Der Erfindungsgegenstand ist sowohl für Einphasensysteme
(gasförmige Reaktionspartner) als auch für Zweiphasen-
systeme (gasförmige und flüssige Reaktionspartner) sowie
für Festbettkatalysatoren und Fließbettkatalysatoren ge-
5 eignet.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, daß der Reaktionsraum
im wesentlichen aus Rohren besteht und die Rohre in mehrere
Abschnitte mit unterschiedlichen Durchmessern unterteilt
10 sind. Bei dieser Ausführungsform, bei der das Katalysator-
material im Inneren der Rohre angeordnet ist, sind die Rohre
parallel von den reagierenden Fluiden durchströmt. Im Außen-
raum um die Rohre ist ein Wärme abgebendes oder aufnehmendes
Fluid geführt, je nachdem, ob es sich um eine endotherme
15 oder eine exotherme Reaktion handelt. Selbstverständlich
können neben den Durchmessern der einzelnen Rohrabschnitte
auch deren Längen unterschiedlich groß gewählt sein, um
auf diese Weise den Gegebenheiten im Reaktor noch besser
Rechnung zu tragen.

20 Bei einer anderen vorteilhaften Ausführungsform des Erfin-
dungsgegenstandes, bei der der Reaktionsraum ebenfalls im
wesentlichen aus Rohren besteht, weisen die Rohre entlang
des Strömungswegs der reagierenden Fluide sich kontinuier-
25 lich ändernde Durchmesser auf.

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des Erfin-
dungsgegenstandes ist der Reaktionsraum von in das Kataly-
satormaterial eingebrachten Hemden mit entlang des Strö-
30 mungswegs der reagierenden Fluide sich ändernden Durchmes-
sern begrenzt und sind innerhalb der Hemden Rohre für das
Wärme abgebende oder aufnehmende Fluid angeordnet. Der
Strömungsquerschnitt für die Fluide ist je nach Anordnung
der Hemden mehr oder weniger verengt. Das Katalysatorma-
35 terial innerhalb der Hemden ist von den Rohren durchdrungen.

- 1 Eine Verengung des Strömungswegs für die reagierenden Fluide bedeutet eine Vergrößerung des Verhältnisses Oberfläche zu Katalysatorvolumen des Reaktionsraum und umgekehrt. Es versteht sich von selbst, daß die durch die Hemden hervorgeru-
5 fenen Verengungen oder Erweiterungen des Strömungsquerschnitts sowohl durch eine stetige als auch durch eine stufenweise Veränderung des Querschnitts erfolgen kann.

- Bei Über- oder Unterlastbetrieb des Reaktors muß die Gleich-
10 gewichtseinstellung nach anderen Gesichtspunkten als im Normalbetrieb erfolgen, da sich die Fluidgeschwindigkeiten, die Reaktionsenthalpien und auch die umgesetzten Fluidmengen ändern. Selbst wenn also der Reaktor beim Normalbetrieb möglichst optimal an die Reaktion angepaßt ist, kann es sein,
15 daß bei einem Über- oder Unterlastbetrieb weniger günstige Anpassungsbedingungen im Reaktor herrschen. Aus diesem Grund wird in Weiterbildung des Erfindungsgegenstandes vorgeschlagen, daß ein Teil des Reaktionsraums eine vom restlichen Reaktionsraum abweichende Querschnittsverteilung entlang des
20 Strömungswegs aufweist und alternativ oder zusätzlich zum restlichen Reaktionsraum mit den Zuführungseinrichtungen der reagierenden Fluide verbindbar ist.

- Bei dieser Ausführungsform weist ein Teil des Reaktionsraums
25 eine Querschnittsverteilung entlang des Strömungswegs auf, die möglichst optimale Anpassungsbedingungen beim Normalbetrieb gewährleistet. Daneben ist ein weiterer Reaktionsraum vorgesehen, der bei Unter- oder Überlastbetrieb statt des für den Normalbetrieb vorgesehenen Reaktionsraums oder
30 zusätzlich zu diesem an die Zuführungseinrichtungen für die reagierenden Fluide anschließbar ist. Dieser weitere Reaktionsraum weist entlang des Strömungswegs eine Querschnittsverteilung auf, die für sich allein oder in Verbindung mit der Querschnittsverteilung des für den Normal-
35 betrieb vorgesehenen Reaktionsraums für die im Über- oder

030065/0471

1 Unterlastbetrieb vorgesehenen Fluidmengen und Fluidströmungsgeschwindigkeiten einen möglichst optimalen Temperaturverlauf ergibt.

- 5 Bei einer vorteilhaften Ausbildung des erfindungsgemäßen Reaktors sind benachbarte Rohre bezüglich der Strömungsrichtung antiparallel angeordnet. Dieser Aufbau erweist sich dann als vorteilhaft, wenn bei antiparalleler Anordnung komplementäre Rohrabschnitte aufeinandertreffen, so daß bei-
- 10 spielsweise neben einem Abschnitt mit großem Durchmesser beim antiparallel angeordneten Rohr ein Abschnitt mit kleinem Durchmesser zu liegen kommt. Auf diese Weise ist das Bauvolumen des Reaktors erheblich reduziert.
- 15 Bei einer zweckmäßigen Modifikation des Erfindungsgegenstandes sind mindestens zwei der Rohre innerhalb des Reaktors zu einem Rohr vereinigt.

Für den erfindungsgemäßen Reaktor ergibt sich für jeden Durchmesser D_1 (in mm) eines Rohres zu der durch den Durchmesser D_1 strömenden Gasmenge pro Zeiteinheit V (in Nm^3/h):

$$D_1 = p \cdot V^q$$

wobei p , q Konstante sind. Für p , q ergeben sich z.B. für einen Methanolsynthesereaktor die Zahlenwerte $15 \leq p \leq 25$

25 und $0,12 \leq q \leq 0,22$.

Der erfindungsgemäße Reaktor ist insbesondere für eine Ammoniaksynthese oder für eine Methanolsynthese geeignet, ohne jedoch auf diese Verwendungen beschränkt zu sein.

30 Weitere Einzelheiten der vorliegenden Erfindung werden anhand von schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen beschrieben.

35

.-.

1 Hierbei zeigen die Figuren 1 bis 6 verschiedene Ausführungs-
formen des erfindungsgemäßen Reaktors.

In sämtlichen Figuren ist mit 1 ein erfindungsgemäßer Reaktor
5 bezeichnet, der in einem Mantel 2 untergebracht ist. Der
Reaktor 1 ist nach Art eines Rohrwärmetauschers aufgebaut
und weist zwei voneinander getrennte Strömungsräume auf.

In den Figuren 1 bis 5 ist der eine Strömungsraum 4 von
10 mehreren Rohren 5 gebildet, die im Mantel 2 angeordnet und
an ihren beiden Enden in Rohrplatten 6 eingeschweißt sind.
Die Rohrenden stehen auf beiden Seiten mit Sammelräumen 7a,
7b in Verbindung, über die die reagierenden Fluide gemäß
Pfeilen 8, 9 zu- und abgeführt werden. Der andere Strömungs-
15 raum 3, der von dem Mantel 2 begrenzt ist, dient zur Führung
eines Wärme zuführenden oder abführenden Fluids, das gemäß
Pfeilen 10, 11 zu- und abgeführt wird. Die Rohre 5 sind mit
einem Katalysatormaterial gefüllt. Erfindungsgemäß ändert
sich der Durchmesser der Rohre 5 entlang des Strömungswegs
20 der reagierenden Fluide, und zwar sind die Durchmesser so
gewählt, daß an allen Stellen des Reaktionsraums ein mög-
lichst idealer Gleichgewichtszustand und/oder günstige Wärme-
übertragungsverhältnisse herrschen, d.h. an den Stellen, an
denen viel Wärme entsteht, oder zur Reaktion benötigt wird
25 (je nachdem ob die ablaufende Reaktion exotherm oder endo-
therm ist), weisen die Rohre kleine Durchmesser auf, um das
Reaktionsvolumen relativ zu der mit dem mantelseitig geführ-
ten Fluid in Verbindung stehenden Oberfläche zu verkleinern
und umgekehrt.

30

So zeigt z.B. Figur 1 eine Anordnung, die eine gute Anpassung
an ein erwünschtes Temperaturprofil liefert.

Für den in Figur 2 dargestellten Reaktor, der beispielsweise
35 für die Methanolsynthese verwendet wird, sind im folgenden
einige repräsentative Zahlenbeispiele zusammengestellt.

- 1 Gaszusammensetzung beim Eintritt in den Reaktor
Gasmenge pro Rohr
Gaseintrittstemperatur
- 5 Eintrittstemperatur des Kühlwassers
Durchmesser erster Rohrabschnitt
Durchmesser zweiter Rohrabschnitt
Durchmesser dritter Rohrabschnitt
Länge erster Rohrabschnitt
- 10 Länge zweiter Rohrabschnitt
Länge dritter Rohrabschnitt
Raumgeschwindigkeit erster Abschnitt
Raumgeschwindigkeit zweiter Abschnitt
Raumgeschwindigkeit dritter Abschnitt
- 15 mit V_{Kat} (in m^3) Volumen des Katalysatormaterials.

17 % CO, 73 % H₂
5 % CO₂, 5 % inert
V = 200 Nm³/h
245° C
230° C
45 mm
52 mm
45 mm
2,5 m
1,5 m
4,0 m
40 000 bis 50 000 V/V_{Kat}
55 000 bis 70 000 V/V_{Kat}
30 000 bis 40 000 V/V_{Kat}

- Etwas allgemeiner ausgedrückt gilt für einen derartigen Reaktor für die Methanolsynthese, daß die Zahl der Rohrabschnitte zwischen 2 und 5 liegt und vorzugsweise 3 beträgt,
- 20 daß die Durchmesser D_i der Rohrabschnitte zwischen 20 und 100 mm betragen und daß für die Durchmesser D_i (in mm) und für die Gasmenge pro Rohr V (in Nm³/h) die Bedingung

$$D_i = (15 \dots 25) \cdot V^{0,12 \dots 0,22}$$

- 25 eingehalten werden sollte.

- Figur 3 zeigt einen Reaktor, bei dem benachbarte Rohre 5 antiparallel bezüglich der Strömungsrichtung der reagierenden
- 30 Fluide angeordnet sind. Diese Anordnung ist immer dann sinnvoll, wenn dadurch neben Rohrabschnitten mit großen Durchmessern solche mit kleinen Durchmessern und umgekehrt zu liegen kommen. Auf diese Weise wird Platz eingespart und der Reaktor kann kleiner gebaut werden.

35

..

1 Figur 4 zeigt einen Reaktor, bei dem sich der Durchmesser der Rohre 12 entlang des Strömungswegs der reagierenden Fluide kontinuierlich ändert.

5 In Figur 5 ist ein Ausschnitt eines Reaktors dargestellt, bei dem zwei Rohre 13, 14 zu einem Rohr 15 vereinigt sind. Diese Bauart stellt eine weitere Variationsmöglichkeit zur gleichzeitigen Optimierung von Reaktionsgleichgewicht und Bauvolumen dar.

10

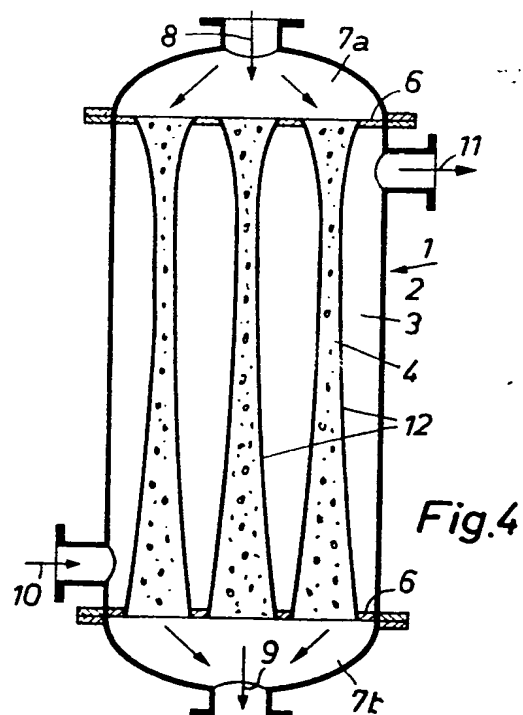
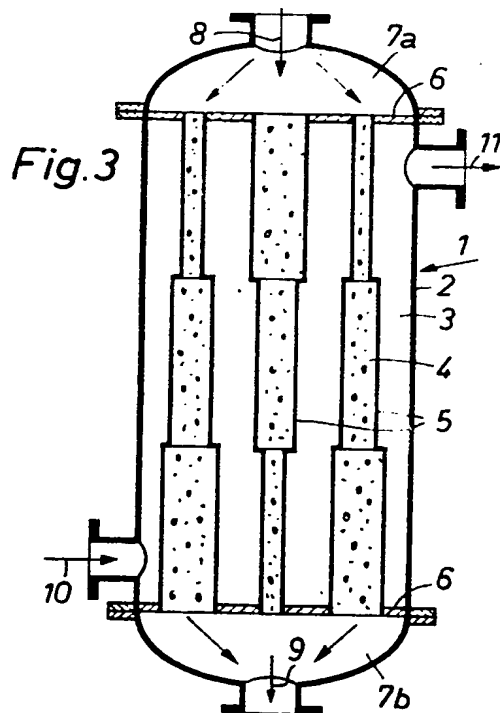
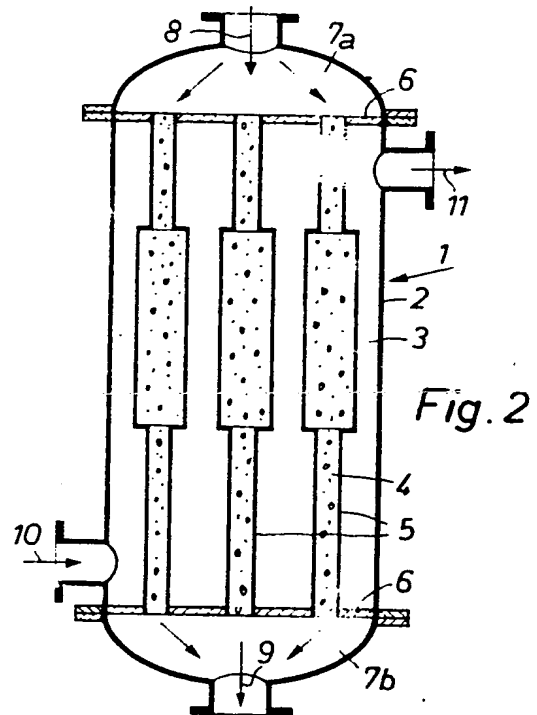
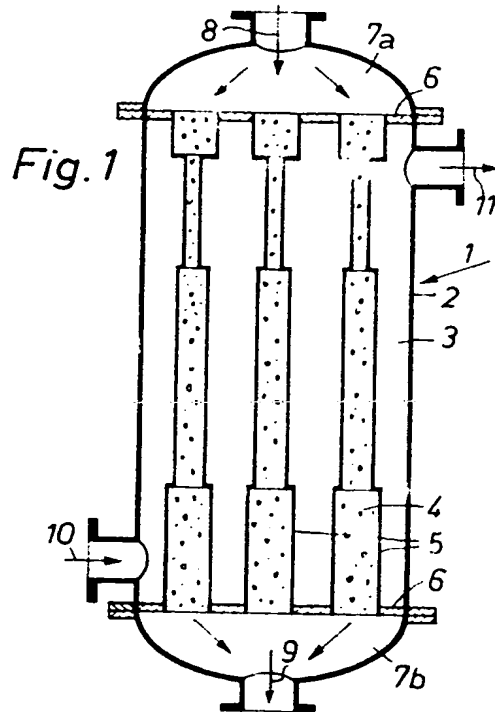
Figur 6 zeigt eine abgewandelte Bauform eines Reaktors. Hierbei ist der Katalysator nicht in Rohren, sondern im gesamten Innenraum des Mantels 2 angeordnet. Das Wärme zuführende oder abführende Fluid ist in Rohren 16 geführt, die innerhalb von Hemden 17 verlaufen. Pfeile 8, 9 geben die Strömungsrichtung der reagierenden Fluide, Pfeile 10, 11 die Strömungsrichtung des Wärme zuführenden oder abführenden Fluids an. Die Hemden 17 sind in das Katalysatormaterial eingelegt und begrenzen den Strömungsweg der reagierenden
15 Fluide seitlich. Sie verengen und erweitern den Strömungsquerschnitt je nach den gegebenen Anforderungen. Die Querschnittsänderungen entlang des Strömungswegs können kontinuierlich oder in Stufen erfolgen.

25

30

35

2929300



030065/0471

2929300

- 12 -

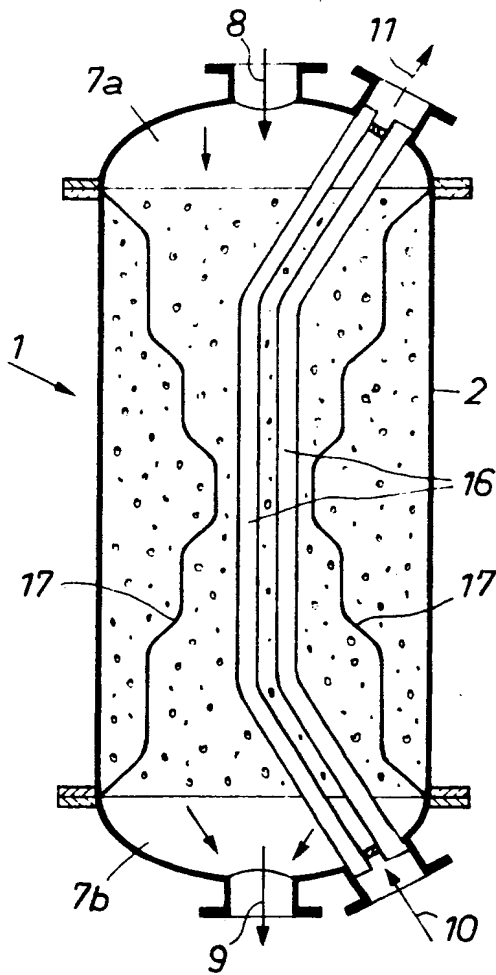


Fig. 6

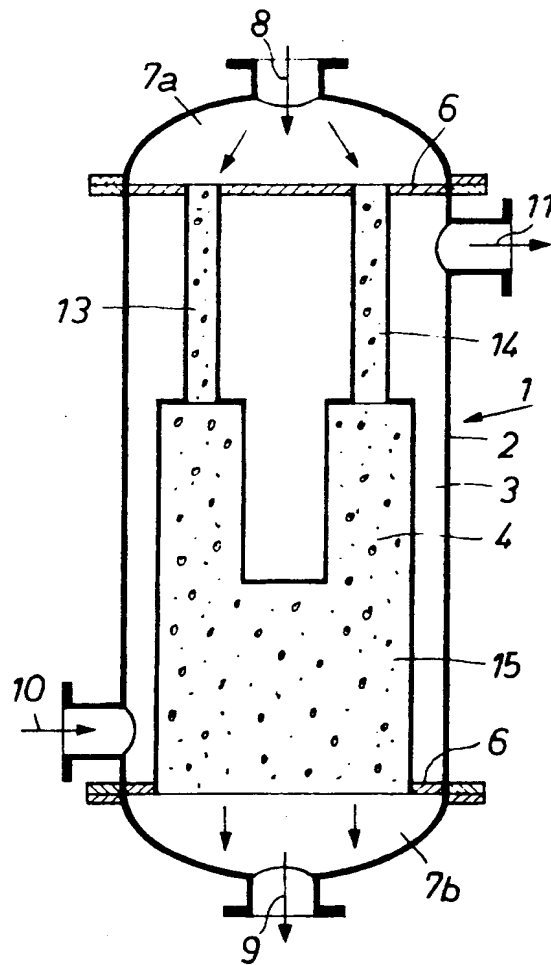


Fig. 5

030065/0471